

明 細 書

ポリマーアロイ、架橋物および工業部品

技術分野

- [0001] 本発明は、各種工業部品の材料として好適なポリマーアロイ、該ポリマーアロイの架橋物および該架橋物で構成された工業部品に関する。

背景技術

- [0002] アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR) などのニトリル共重合ゴムは、耐油性に優れるため、自動車の燃料系の配管に使用される燃料ホースを初め種々の用途に用いられている。しかし、ニトリル共重合ゴムは耐オゾン性に劣るため、ニトリル共重合ゴムに塩化ビニル樹脂をブレンドして耐オゾン性等を改良したポリマーアロイが提案され、燃料ホースを中心に自動車部品として広く使用されている。
- [0003] しかしながら、このポリマーアロイに含まれる塩化ビニル樹脂は、廃棄処理の際に該樹脂中の塩素原子が環境問題の原因となる可能性があるため、塩素原子などのハロゲンを含まずに耐オゾン性を改良できる新しい材料が求められている。
- [0004] アクリロニトリル、ブタジエン及び／又はイソプレン、ならびにエチレン性不飽和カルボン酸の共重合体であり、 M_n が500〜10,000の液状共重合体とNBRとの耐油性ポリマーアロイも提案されている(特許文献1参照)。
- [0005] しかしながら、特許文献1に記載のポリマーアロイは、液状共重合体及びNBRの両成分ともに主鎖に二重結合を多く含む構造をしているため、耐オゾン性は満足のものではなかった。
- [0006] また、塩化ビニル樹脂などのハロゲン含有樹脂を使用せずに耐オゾン性を改良する技術として、ニトリル共重合ゴムと架橋性官能基を有するビニル系樹脂とのポリマーアロイが提案されている(特許文献2参照)。
- [0007] しかしながら、特許文献2に記載のポリマーアロイは、ビニル系樹脂の一部に架橋性官能基を有しているため、混練、乾燥などの工程で加熱された場合、架橋反応により硬化し、ビニル系樹脂がニトリル共重合ゴム中に十分に微分散せずに耐オゾン性に劣る場合があった。

[0008] なお、この種のポリマーアロイを、燃料ホースなどとして、ガソリン等の溶剤と接した状態で使用する場合、耐オゾン性に加え、耐溶剤亀裂性にも優れることが求められるが、上記に記載の技術では、これを満足することはできなかった。

特許文献1:特公昭50-27486号公報

特許文献2:特開2001-226527号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、耐油性及び耐オゾン性に優れ、かつ、耐溶剤亀裂性にも優れるポリマーアロイ、該ポリマーアロイの架橋物及び該架橋物で構成された工業部品を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、特定の2種の α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル共役ジエン共重合ゴムと、特定のアクリル共重合体とからなる、特定組成のポリマーアロイを用いると、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] すなわち、本発明によれば、以下の1-5の発明が提供される。

[0012] 1. 数平均分子量50,000-150,000の α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル共役ジエン共重合ゴム(A)5-88重量%、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を含有するアクリル共重合体(B)10-60重量%、および数平均分子量1,000-20,000の α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル共役ジエン共重合ゴム(C)2-50重量%から成るポリマーアロイ。

[0013] 2. アクリル共重合体(B)の、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有量が1-65重量%である上記1に記載のポリマーアロイ。

[0014] 3. 上記1または2に記載のポリマーアロイに架橋剤を配合してなる架橋性ポリマーアロイ。

[0015] 4. 上記3に記載の架橋性ポリマーアロイを架橋してなる架橋物。

[0016] 5. 上記4に記載の架橋物で構成される工業部品。

発明の効果

- [0017] 本発明によれば、耐油性及び耐オゾン性に優れ、かつ、耐溶剤亀裂性にも優れるポリマーアロイ、該ポリマーアロイの架橋物及び該架橋物で構成された工業部品を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0018] 本発明のポリマーアロイは、数平均分子量50,000～150,000の α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン共重合ゴム(A)、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を含有するアクリル共重合体(B)および数平均分子量1,000～20,000の α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン共重合ゴム(C)から成る。
- [0019] なお、以下の説明では、上記の数平均分子量50,000～150,000の α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン共重合ゴム(A)をゴム(A)とし、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を含有するアクリル共重合体(B)を共重合体(B)とし、数平均分子量1,000～20,000の α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン共重合ゴム(C)をゴム(C)として説明する。
- [0020] 本発明で使用するゴム(A)は、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体と共役ジエン単量体とを共重合してなり、分子量の大きいゴムである。
- [0021] ゴム(A)の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィで測定されるポリスチレン換算値で、50,000～150,000、好ましくは60,000～120,000、より好ましくは70,000～100,000である。分子量が小さすぎると架橋物の機械的強度に劣り、大きすぎるとポリマーアロイが成形材料としての加工性に劣る。
- [0022] ゴム(A)中の α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量は、好ましくは25～80重量%、より好ましくは28～60重量%、特に好ましくは30～55重量%である。ゴム(A)中の共役ジエン単量体単位の含有量は、好ましくは20～75重量%、より好ましくは40～72重量%、特に好ましくは45～70重量%である。 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量が少なすぎ、共役ジエン単量体単位の含有量が多すぎると架橋物の耐油性が劣る場合がある。逆に、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量が多すぎ、共役ジエン単量体単位の含有量が少なすぎると高温における架橋物の機械的強度が劣る場合がある。
- [0023] α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリ

ロニトリルなどが挙げられ、アクリロニトリルが好ましい。

- [0024] 共役ジエン単量体としては、例えば1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどが挙げられ、1, 3-ブタジエンが好ましい。
- [0025] ゴム(A)は、本発明の効果を実質的に阻害しない範囲で、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体および共役ジエン単量体と共重合可能な他の単量体を共重合したものであってもよい。
- [0026] そのような他の単量体としては、非共役ジエン単量体、 α -オレフィン、芳香族ビニル単量体、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸、 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸またはその無水物、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体、共重合性の老化防止剤などが挙げられる。
- [0027] 非共役ジエン単量体としては、炭素数が5-12のものが好ましく、1, 4-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどが挙げられる。 α -オレフィンとしては、炭素数が2-12のものが好ましく、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸としては、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸の無水物としては、無水イタコン酸、無水マレイン酸などが挙げられる。
- [0028] α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ドデシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどの、炭素数1-18のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体；メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルメタクリレートなどの、炭素数2-12のアルコキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体； α -シアノエチルアクリレート、 β -シアノエチルアクリレート、シアノブチルメタクリレートなどの、炭素数2-12のシアノアルキル基を有する(メタ)アクリル酸シアノアルキルエステル単量体；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどの、炭素数1-12のヒドロキシアルキル基を有

する(メタ)アクリルヒドロキシアルキルエステル単量体;マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノn-ブチルなどの α , β -エチレン性ジカルボン酸モノアルキルエステル単量体;マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチルなどの α , β -エチレン性ジカルボン酸ジアルキルエステル単量体;ジメチルアミノメチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレートなどのアミノ基含有 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル;などが挙げられる。

- [0029] 共重合性の老化防止剤としては、N-(4-アニリノフェニル)アクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)メタクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)シンナムアミド、N-(4-アニリノフェニル)クロトンアミド、N-フェニル-4-(3-ビニルベンジルオキシ)アニリン、N-フェニル-4-(4-ビニルベンジルオキシ)アニリンなどが挙げられる。
- [0030] ゴム(A)中の上記他の単量体単位の含有量は、通常50重量%以下、好ましくは30〜1重量%である。
- [0031] 本発明で使用するゴム(A)は、実質的にハロゲン原子を含有しないものであることが好ましい。具体的には、ハロゲン含有量は、好ましくは0.5重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下、特に好ましくは0重量%である。ハロゲン含有量が少ないほど、廃棄処理時の環境への負荷を軽減できるというメリットがある。
- [0032] 本発明で使用するゴム(A)のムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)は、好ましくは10〜300、より好ましくは20〜250、特に好ましくは30〜200である。ムーニー粘度が小さすぎると架橋物の機械的物性が劣る場合があり、逆に大きすぎると加工性に劣る場合がある。
- [0033] ゴム(A)の製造方法としては特に限定されず、公知の方法を採用でき、乳化重合法が好ましく用いられる。ゴム(A)を乳化重合法で製造する場合、酸素を除去した反応器内において0〜50°Cで重合する。前記反応器に、上記各単量体、乳化剤、開始剤および分子量調節剤などを投入して反応させる。単量体、乳化剤などは反応開始前に全量添加しても、反応開始後任意に分割添加してもよい。重合反応終了後に、ゴム(A)を含む乳化重合液に凝固剤を加えてゴム(A)を凝固し、洗浄、乾燥して回収する。
- [0034] 本発明で使用する共重合体(B)は、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位

及び(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を必須で含有するものである。

- [0035] α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、上述したゴム(A)における場合と同様のものが挙げられる。中でも、(メタ)アクリロニトリルが好ましい。
- [0036] α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量は、共重合体(B)の全体の、好ましくは1〜65重量%、より好ましくは10〜60重量%、特に好ましくは15〜55重量%である。 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を上記範囲で含有することで、ポリマーアロイの耐油性が向上する。 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量が少なすぎるとポリマーアロイの耐油性が低下する場合があります、多すぎると加工性が低下する場合がある。
- [0037] (メタ)アクリル酸エステル単量体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチルなどが挙げられる。
- [0038] (メタ)アクリル酸エステル単量体単位の共重合体(B)中の含有量は、好ましくは40〜90重量%である。
- [0039] 共重合体(B)は、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体及び(メタ)アクリル酸エステル単量体と共重合可能な他の単量体を共重合したものであってもよい。
- [0040] 他の単量体としては、特に限定されないが、主鎖に不飽和結合を導入しない単量体が好ましく、また、架橋性基を導入しない単量体が好ましい。このような単量体としては、芳香族ビニル単量体、ビニルエステル単量体、ビニルエーテル単量体などが挙げられる。芳香族ビニル単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。ビニルエステル単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどが挙げられる。ビニルエーテル単量体としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルなどが挙げられる。
- [0041] 本発明で使用する共重合体(B)は、実質的にハロゲン原子を含有しないものであることが好ましい。具体的には、ハロゲン含有量が、好ましくは0.5重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下、特に好ましくは0重量%である。ハロゲン含有量が少ないほど、上述したゴム(A)における場合と同様のメリットがある。

- [0042] 本発明で使用する共重合体(B)の数平均分子量(Mn)は、特に限定されないが、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィで測定されるポリスチレン換算値で、好ましくは25,000〜2,000,000、より好ましくは50,000〜1,000,000、特に好ましくは100,000〜700,000である。Mnが小さすぎると耐オゾン性が低下する場合があります、大きすぎると成形加工性が劣る場合がある。
- [0043] 本発明で使用する共重合体(B)のガラス転移温度(T_g)は、特に限定されないが、好ましくは−50〜150℃、より好ましくは−30〜120℃、特に好ましくは0〜100℃である。共重合体(B)のT_gが低すぎると、ゴム(A)とロールやバンバリー等で混練する際に粘着し易くなって加工性が低下し、逆にT_gが高すぎるとゴム(A)中への分散性が劣るなどの不具合が生じる。
- [0044] 本発明で使用する共重合体(B)の製造方法としては特に限定されないが、乳化重合、懸濁重合などの粒子状態の共重合体を得られる方法が好ましく採用できる。乳化重合、懸濁重合などにおいては、シード重合を行ってよい。
- [0045] 粒子状態で得る場合の共重合体(B)の平均粒径は特に限定されないが、たとえば光散乱法粒度分析計(モデルN4、コールター製)で測定した場合に、好ましくは10 μm以下、より好ましくは2 μm以下である。平均粒径が大きすぎると架橋物の耐オゾン性が低下する傾向がある。共重合体(B)の平均粒径は、重合条件によって制御することが可能である。また、塊状の共重合体(B)をジェット気流式粉砕機、機械衝突式粉砕機、ロールミル、ハンマーミル、インペラーブレイカーなどの粉砕装置により粉砕し、得られた粉砕物を風力分級装置、ふるい分級装置などの分級装置に導入して分級することにより、平均粒径を調整することもできる。
- [0046] 本発明で使用するゴム(C)は、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体と共役ジエン単量体とを共重合してなる比較的低分子量のものであり、通常、室温で液状のゴムである。
- [0047] ゴム(C)の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィで測定されるポリスチレン換算値で、1,000〜20,000、好ましくは2,000〜10,000、より好ましくは3,000〜7,000である。ゴム(C)の分子量が小さいと架橋物の機械的強度に劣り、大きいと架橋物の耐溶剤亀裂性に劣る。

- [0048] α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。共役ジエン単量体としては、例えば1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどが挙げられる。
- [0049] ゴム(C)中の α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量は、好ましくは25〜80重量%、より好ましくは28〜60重量%、特に好ましくは30〜55重量%である。ゴム(C)中の共役ジエン単量体単位の含有量は、好ましくは20〜75重量%、より好ましくは40〜72重量%、特に好ましくは45〜70重量%である。 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量が少なすぎ、共役ジエン単量体単位の含有量が多すぎると架橋物の耐油性、機械的強度が劣る場合がある。逆に、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量が多すぎ、共役ジエン単量体単位の含有量が少なすぎると高温における架橋物の機械的強度に劣る場合がある。
- [0050] ゴム(C)は、本発明の効果を実質的に阻害しない範囲で、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体および共役ジエン単量体と共重合可能な他の単量体を共重合したものであってもよい。そのような他の単量体としては、ゴム(A)に用いる他の単量体として説明したものをを用いることができる。
- [0051] ゴム(C)の製造方法としては特に限定されず、公知の方法を採用でき、乳化重合法が好ましく用いることができる。ゴム(C)を乳化重合法で製造する場合に、重合に用いる分子量調整剤の量を選択する以外は、ゴム(A)を乳化重合法で製造する場合と同様の方法が採用できる。
- [0052] ゴム(A)、共重合体(B)及びゴム(C)の総量に対するゴム(A)の含有量は、5〜88重量%、好ましくは10〜75重量%である。ゴム(A)の含有量が少なすぎると架橋物の機械的強度が劣り、多すぎると耐オゾン性が劣る。
- [0053] ゴム(A)、共重合体(B)及びゴム(C)の総量に対する共重合体(B)の含有量は、10〜60重量%、好ましくは20〜50重量%である。共重合体(B)の含有量が少なすぎると架橋物の耐オゾン性が劣り、多すぎるとゴム弾性が劣る。
- [0054] ゴム(A)、共重合体(B)及びゴム(C)の総量に対するゴム(C)の含有量は、2〜50重量%、好ましくは5〜40重量%である。ゴム(C)の含有量が少なすぎると架橋物の耐溶剤亀裂性が劣り、多すぎると機械的強度が劣る。

- [0055] 本発明に係るポリマーアロイには、ゴム(A)、共重合体(B)及びゴム(C)以外に、本発明の効果、目的を阻害しない範囲で、ゴム(A)、(C)及び共重合体(B)以外のゴムや樹脂を含有させてもよい。これらのゴムあるいは樹脂の含有量は、通常20重量%以下、好ましくは15重量%以下である。これらのゴム等の含有量が多すぎると、ポリマーアロイの耐オゾン性や耐油性が劣る場合がある。
- [0056] 本発明に係るポリマーアロイには、一般的なゴムに使用される配合剤、例えば、カーボンブラック、シリカなどの補強剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー、カオリンクレー、タルク、微粉タルク、マイカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ケイ酸、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウムなどの充填剤； α 、 β -不飽和カルボン酸金属塩；顔料；老化防止剤などを含有させてもよい。
- [0057] 本発明に係るポリマーアロイは、ゴム(A)、(C)、共重合体(B)および必要に応じて配合される上記配合剤等を、たとえばロールやバンバリーなどの混合機を用い、加熱下で混合するドライブレンド法などにより調製することができる。また、ゴム(A)、(C)と共重合体(B)をラテックス状態で混合して凝固させるラテックス共沈法を用いて調製してもよい。
- [0058] 本発明の架橋性ポリマーアロイは、上記ポリマーアロイに架橋剤を配合してなるものである。
- [0059] 架橋剤としては、硫黄系架橋剤、有機過酸化物、ポリアミン系架橋剤などが挙げられる。
- [0060] 硫黄系架橋剤としては、粉末硫黄、沈降硫黄などの硫黄；4, 4'-ジチオモルホリンやテトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、高分子多硫化物など有機硫黄化合物；などが挙げられる。
- [0061] 有機過酸化物としては、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシエステル類などが挙げられる。ジアルキルパーオキシドとしては、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどが挙げられる。ジアシルパーオキシドとして、ベンゾイルパーオキシド、イソブチルパーオキシドな

どが挙げられる。パーオキシエステルとして、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなど)などが挙げられる。

[0062] ポリアミン系架橋剤は、2つ以上のアミノ基を有する化合物であって、脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素の複数の水素がアミノ基またはヒドラジド構造、すなわち —CO—NHNH_2 で表される構造に置換されたものである。ポリアミン系架橋剤としては、脂肪族多価アミン類、芳香族多価アミン類、ヒドラジド構造を2つ以上有する化合物などが挙げられる。脂肪族多価アミン類としては、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、テトラメチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミン-シンナムアルデヒド付加物、ヘキサメチレンジアミン-ジベンゾエート塩などが挙げられる。芳香族多価アミン類としては、4, 4'-メチレンジアニリン、4, 4'-オキシジフェニルアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)などが挙げられる。ヒドラジド構造を2つ以上有する化合物としては、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドなどが挙げられる。

[0063] 架橋剤の配合量は、架橋剤の種類により異なるが、ゴム(A)及びゴム(C)の総量100重量部に対して、0.1〜10重量部、好ましくは0.3〜7重量部、特に好ましくは0.5〜5重量部である。架橋剤の使用量が少なすぎると圧縮永久歪みが大きくなり、多すぎると耐屈曲疲労性に劣る。

[0064] 硫黄系架橋剤を用いる場合は、通常、架橋促進剤を併用する。架橋促進剤としては、亜鉛華、スルフェンアミド系架橋促進剤、グアニジン系架橋促進剤、チアゾール系架橋促進剤、チウラム系架橋促進剤、ジチオ酸塩系架橋促進剤などが挙げられる。架橋促進剤の使用量は特に限定されず、架橋物の用途、要求性能、硫黄架橋剤の種類、架橋促進剤の種類などに応じて決めればよい。

[0065] 有機過酸化物を用いる場合は、通常、架橋助剤を併用する。架橋助剤としては、トリアリルシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミドなどが挙げられる。これらは、クレー、炭酸カルシウム、シリカなどに分散させ、取り扱い性を改良したものを使用してもよい。架橋助剤の使用量は特に限定されず、架橋物の用途、要求性能、架橋剤の種類、架橋助剤の種類などに応じて決め

ればよい。

- [0066] 本発明に係る架橋性ポリマーアロイの調製方法は、特に限定されず、架橋剤をゴムに配合する公知の方法で行えばよい。但し、架橋剤の配合は、混合時に架橋が進行しないように、剪断発熱の起きにくい方法で行うのが好ましい。例えば、架橋剤以外の成分をバンバリー混合した後、得られた混合物に架橋剤を配合してロールで混合するのが好ましい。
- [0067] 本発明の架橋物は、上記架橋性ポリマーアロイを架橋してなる。上記架橋性ポリマーアロイの架橋は、該ポリマーアロイに含まれる架橋剤の架橋開始温度以上に加熱することにより行うことができる。架橋温度は、一般の架橋剤においては、好ましくは100〜200℃、より好ましくは130〜190℃、特に好ましくは140〜180℃である。温度が低すぎると架橋時間が長くなりすぎたり、架橋密度が低くなりすぎたりするおそれがある。温度が高すぎると成形不良を生じるおそれがある。
- [0068] また、架橋時間は、架橋方法、架橋温度、形状などにより異なるが、1分以上、5時間以下の範囲が架橋密度と生産効率の面から好ましい。また、架橋物の形状、大きさなどによっては、表面が架橋していても、内部まで十分に架橋していない場合があるので、二次架橋を行ってもよい。
- [0069] 架橋するための加熱方法としては、プレス加熱、蒸気加熱、オープン加熱、熱風加熱などの通常のゴムの架橋に用いられる方法から適宜選択すればよい。
- [0070] 本発明の架橋物は、耐オゾン性及び耐油性に優れ、且つ、耐溶剤亀裂性に優れている。このため、ホース、ベルト、シール及びロールなどの工業部品の構成材料として好適に用いられる。具体的には、フィラーホース等の自動車用燃料ホース、その他の一般の燃料ホース、タイミングベルト、パッキン、オイルシール、ロール、自動車内装部材、燃料系のシール、ガスケットなどの工業部品の構成材料として好適である。特に、耐溶剤性が要求される印刷用、紡績用、製紙用、染色用及び製鉄用ロール等に極めて好適である。

実施例

- [0071] 以下に実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。以下において特に断りのない限り、部および％は重量基準である。

[0072] 実施例1

まず、ゴム(A)を次のようにして作製した。単量体混合物(ブタジエン55%、アクリロニトリル45%)100部、イオン交換水270部、オレイン酸カリウム(乳化剤)3部、ソディウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.1部、クメンハイドロパーオキサイド(重合開始剤)0.01部およびtert-ドデシルメルカプタン(分子量調節剤)0.51部を窒素置換したオートクレーブに仕込み、反応温度10℃で単量体の転化率が85%に達するまで反応させ、停止剤として硫酸ヒドロキシルアミン0.1部を加えて反応を停止させた。乳化重合反応液を取り出して、100℃の水蒸気を吹き込み、未反応単量体を除去した乳化重合液を、0.5%硫酸アルミニウム水溶液1000部に加えて、共重合ゴムを凝固させ、凝固物を十分水洗して、約80℃で3時間乾燥させることにより、アクリロニトリル単量体単位量42.5%、JIS-K6300に準じて測定したムーニー粘度(ML_{1+4} , 100℃)78及び数平均分子量85,000のアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(A)を得た。なお、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより、テトラヒドロフランを溶媒とし、標準ポリスチレン換算値として測定した。後述のゴム(C1-C3)についても同様である。

[0073] 次に、共重合体(B1)を次のようにして作製した。反応容器に、イオン交換水150部、オレイン酸カリウム(乳化剤)1.5部、過硫酸アンモニウム(重合開始剤)0.3部、アクリル酸エチル60部、アクリロニトリル40部を入れ、攪拌しながら、温度80℃で12時間反応させて重合を停止した。重合転化率は98.1%であった。得られた共重合体(B1)は、アクリロニトリル単量体単位量が38.7%であり、平均粒径約0.11 μm であった。アクリル共重合体粒子の大きさは、光散乱法粒度分析計(モデルN4、コールター社製)を用いて測定した。この共重合体B1の粒子をテトラヒドロフランに溶解させ、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィにてポリスチレンを標準物質として測定した数平均分子量は約66万であった。この重合反応液を濾過して共重合体B1の粒子を回収し、回収した粒子を純水に分散させ、再び濾過して回収する洗浄工程を2回行い、次いで乾燥し、共重合体B1の粒子を得た。この粒子のガラス転移温度を測定したところ21.0℃であった。ガラス移転温度は、示差走査熱量法(DSC法)により測定した。なお、共重合体B1の粒子は熔融温度を有していなかった。後述する共重合体B2

も同様であった。

- [0074] 次に、ゴム(C1)を次のようにして作製した。単量体混合物(ブタジエン55%、アクリロニトリル45%)100部、イオン交換水200部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(乳化剤)2部、硫酸ナトリウム0.2部、過硫酸アンモニウム(重合開始剤)0.3部およびtert-ドデシルメルカプタン(分子量調節剤)10部を窒素置換したオートクレーブに仕込み、反応温度35℃で単量体の転化率が85%に達するまで反応させ、停止剤として硫酸ヒドロキシルアミン0.5部を加えて反応を停止させた。乳化重合反応液を取り出して、100℃の水蒸気を吹き込み、未反応単量体を除去した乳化重合液280部を、0.5%硫酸アルミニウム水溶液1000部に加えて、共重合ゴムを凝固させ、凝固物を十分水洗して、約80℃で3時間乾燥させることにより、アクリロニトリル単量体単位量43.3%及び数平均分子量4030の液状の、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(ゴム(C1))を得た。
- [0075] 次に、上記ゴム(A)50部と、上記共重合体(B1)40部と、上記ゴム(C1)10部とを用い、B型バンバリー(キャビティ内温度50℃)を用いてポリマーアロイを作製した。
- [0076] 得られたポリマーアロイに、カーボンブラック(旭#50、旭カーボン社製)50部、可塑剤A(フタル酸ジオクチル)5部、可塑剤B(アジピン酸エステル、アデカサイザーRS-107、旭電化社製)15部、ステアリン酸1部、酸化亜鉛(亜鉛華#1)5部、硫黄(325メッシュ通過品)0.5部、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド1.5部およびテトラメチルチウラムジスルフィド1.5部を添加して架橋性のポリマーアロイを得た。この架橋性のポリマーアロイを、160℃、20分の条件でプレス架橋して、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製した。この架橋シートを用い、耐燃料油性、耐オゾン性および耐溶剤亀裂性を評価した。
- [0077] 耐油性(耐燃料油試験)は、JIS-K6258に従い、40℃に調整された燃料油C(イソオクタンとトルエンとを容積比1:1で混合したもの:Fuel-C)に、架橋シートを浸漬し、48時間経過した後の体積膨潤度 ΔV (単位:%)を求めて評価した。体積膨潤度が小さいほど耐油性に優れる。結果を表1に示した。
- [0078] 耐オゾン性(静的オゾン試験)は、JIS-K6259に準じて、40℃、オゾン濃度50pphm、50%伸長で、24時間、96時間、120時間、144時間後の状態を評価した。後述

するクラックの発生が少ないほど耐オゾン性に優れる。評価は次の略号で示した。N C:クラックの発生が認められない。A1ー3, B1ー3, C1ー3:アルファベットはクラック数を表し、Aに比べてBが多く、Bに比べてCが多い。数字が大きいほどクラックの大きさが大きい。Cut:架橋シートが切断した。結果を表1に示した。

- [0079] 耐溶剤亀裂性(溶剤亀裂成長試験)は、上記架橋シートを幅10mm、長さ100mmとしたの短冊状試験片の中央部に、20mm間隔の標線を引き、その標線間の中央部に標線と平行方向に幅2mmのカミソリによる傷を裏側まで突き抜けるように入れる。次に、この試験片を任意の長さに伸長できる治具に取り付けた後、伸長率100%となるよう伸ばす。このように伸長された状態の試験片を40℃の所定のFuel-C中に浸漬し、破断するまでの時間を測定した。破断までの時間が長いほど耐溶剤亀裂性に優れる。結果を表1に示した。

[0080] 実施例2

ゴム(A)40部、共重合体(B1)40部、ゴム(C1)20部とした以外は、実施例1と同様にしてポリマーアロイ及び、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製し、耐油性、耐オゾン性および耐溶剤亀裂性を評価した。結果を表1に示した。

[0081] 実施例3

ゴム(A)30部、共重合体(B1)50部、ゴム(C1)20部とした以外は、実施例1と同様にしてポリマーアロイ及び、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製し、耐油性、耐オゾン性および耐溶剤亀裂性を評価した。結果を表1に示した。

[0082] 実施例4

まず、共重合体(B2)を次のようにして作製した。アクリル酸エチルの代わりにアクリル酸n-ブチルを用い、かつアクリロニトリル使用量を変えたこと以外は、実施例1と同様にして、アクリロニトリル単量体単位量44.5%、平均粒径約0.11 μ m、数平均分子量約68万、ガラス転移温度26.8℃のアクリル共重合体(共重合体B2)を得た。

- [0083] 次に、ゴム(C2)を次のようにして作製した。tert-ドデシルメルカプタン(分子量調節剤)の仕込量を6部とした以外は、実施例1と同様にして、共重合ゴムを凝固、乾燥させた。得られたゴムは、アクリロニトリル単量体単位量43.9%及び数平均分子量6500の液状の、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(ゴム(C2))であった。

[0084] 次に、実施例1で用いたゴム(A)45部と、上記共重合体(B2)40部と、上記ゴム(C2)15部とを用い、実施例1と同様にしてポリマーアロイ及び、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製し、耐油性、耐オゾン性および耐溶剤亀裂性を評価した。結果を表1に示した。

[0085] 実施例5

ゴム(C3)を次のようにして作製した。単量体混合物(ブタジエン67%、アクリロニトリル33%)100部を用いた以外は、実施例1と同様にして、共重合ゴムを凝固、乾燥させた。得られたゴムは、アクリロニトリル単量体単位量31.8%及び数平均分子量4700の液状の、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(ゴム(C3))であった。

[0086] 次に、実施例1で用いたゴム(A)45部と、実施例4で用いた共重合体(B2)40部と、上記ゴム(C3)15部とを用い、実施例1と同様にしてポリマーアロイ及び、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製し、耐油性、耐オゾン性および耐溶剤亀裂性を評価した。

[0087] 実施例6

ゴム(A)10部と、共重合体(B1)50部と、ゴム(C1)40部とを用い、実施例1と同様にしてポリマーアロイ及び、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製し、耐油性、耐オゾン性および耐溶剤亀裂性を評価した。結果を表1に示した。

[0088] 実施例7

ゴム(A)75部と、共重合体(B1)15部と、ゴム(C1)10部とを用い、実施例1と同様にしてポリマーアロイ及び、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製し、耐油性、耐オゾン性および耐溶剤亀裂性を評価した。結果を表1に示した。

[0089] 比較例1

ゴム(A)3部と、共重合体(B1)20部と、ゴム(C1)67部とを用い、実施例1と同様にしてポリマーアロイ及び、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製し、耐油性、耐オゾン性および耐溶剤亀裂性を評価した。結果を表1に示した。

[0090] 比較例2

ゴム(A)96部と、共重合体(B1)3部と、ゴム(C1)1部とを用い、実施例1と同様にしてポリマーアロイ及び、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製し、耐油性、耐オゾン

ン性および耐溶剤亀裂性を評価した。結果を表1に示した。

[0091] 比較例3

ゴム(A) 50部と、共重合体(B1) 5部と、ゴム(C1) 45部とを用い、実施例1と同様にしてポリマーアロイ及び、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製し、耐油性、耐オゾン性および耐溶剤亀裂性を評価した。結果を表1に示した。

[0092] 比較例4

ゴム(C1)は用いずに、ゴム(A) 45部と、共重合体(B1) (55)部とを用い、実施例1と同様にしてポリマーアロイ及び、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製し、耐油性、耐オゾン性および耐溶剤亀裂性を評価した。結果を表1に示した。

[表1]

	実施例							比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
ゴム(A) (%)	50	40	30	45	45	10	75	3	96	50	45
共重合体(B1) (%)	40	40	50	—	—	50	15	20	3	5	55
共重合体(B2) (%)	—	—	—	40	40	—	—	—	—	—	—
ゴム(C1) (%)	10	20	20	—	—	40	10	67	1	45	—
ゴム(C2) (%)	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—
ゴム(C3) (%)	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—
耐油性 $\Delta V(\%)$	11.9	12.4	13.1	15.3	17.1	16.3	11.5	成型不可	13.9	20.2	18.1
耐オゾン性 24(hr)	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	/	C3	C3	NC
96(hr)	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC		cut	C3	NC
120(hr)	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC		—	cut	NC
144(hr)	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC		—	—	NC
耐溶剤亀裂性 破断時間(s)	103	125	113	116	115	334	98		44	296	66

表1から次のことがわかる。

[0093] ゴム(A)の含有量が少なく、ゴム(C1)の含有量が多すぎる比較例1は、架橋シート

の粘度が低くかつ粘着が激しいため成型が困難であった。

- [0094] ゴム(A)の量が多く、共重合体(B1)及びゴム(C1)の含有量が少ない比較例2は耐オゾン性及び耐溶剤亀裂性のいずれも劣る。
- [0095] 共重合体(B1)の含有量が少ない比較例3は耐溶剤亀裂性については極めて良好であるが、耐オゾン性が劣る。
- [0096] ゴム(C1ーC3)を含まない比較例4は、耐オゾン性は良好であるが、耐溶剤亀裂性に劣る。
- [0097] これらに対し、本発明の範囲内である実施例1ー7は、耐油性、耐オゾン性及び耐溶剤亀裂性のいずれも良好な結果が得られており、これらの特性のバランスに優れていることがわかる。

請求の範囲

- [1] 数平均分子量50,000～150,000の α , β -エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン共重合ゴム(A)5～88重量%、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を含有するアクリル共重合体(B)10～60重量%、および数平均分子量1,000～20,000の α , β -エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン共重合ゴム(C)2～50重量%から成るポリマーアロイ。
- [2] アクリル共重合体(B)の、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有量が1～65重量%である請求項1に記載のポリマーアロイ。
- [3] 請求項1または2に記載のポリマーアロイに架橋剤を配合してなる架橋性ポリマーアロイ。
- [4] 請求項3に記載の架橋性ポリマーアロイを架橋してなる架橋物。
- [5] 請求項4に記載の架橋物で構成される工業部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L9/02, C08L33/06, C08L33/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L9/02, C08L33/06-33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-47379 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 February, 2002 (12.02.02), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0013], [0026] (Family: none)	1-5
A	JP 9-309975 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 02 December, 1997 (02.12.97), Claim 1; Par. No. [0026] (Family: none)	1-5
A	US 4654404 A (NIPPON ZEON CO., LTD.), 31 March, 1987 (31.03.87), Claim 1 & JP 61-126151 A Page 1, lower left column, lines 5 to 8	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 October, 2004 (28.10.04)

Date of mailing of the international search report
16 November, 2004 (16.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 9/02、C08L 33/06、C08L 33/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 9/02、C08L 33/06- 33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-47379 A (日本ゼオン株式会社) 2002.02.12、【請求項1】-【請求項3】、段落【0013】、【0026】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 9-309975 A (日本ゼオン株式会社) 1997.12.02、【請求項1】、段落【0026】 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.10.2004

国際調査報告の発送日

16.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 4654404 A (NIPPON ZEON CO.; LTD.) 1987.03.31、請求項1 & JP 61-126151 A、第1頁左下欄第5-8行	1-5